

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】特許公報(B2)

(11)【特許番号】第2636954号

(24)【登録日】平成9年(1997)4月25日

(45)【発行日】平成9年(1997)8月6日

(54)【発明の名称】アセテングリコールのプロピレンオキサイド付加物及びその製造方法

(51)【国際特許分類第6版】

0070 43/178

41/03

// 0086 65/28 NQP

【F1】

0070 43/178 D 7419-4H

41/03 7419-4H

0086 65/28 NQP

【請求項の数】2

【全頁数】4

(21)【出願番号】特願平2-188408

(22)【出願日】平成2年(1990)7月17日

(65)【公開番号】特開平3-163038

(43)【公開日】平成3年(1991)7月15日

(31)【優先権主張番号】特願平1-210402

(32)【優先日】平1(1989)8月15日

(33)【優先権主張国】日本(JP)

(73)【特許権者】

【識別番号】999999999

【氏名又は名称】日信化学工業株式会社

【住所又は居所】福井県武生市北府2丁目1番33号

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP) □ □

(12) [Kind of Document] Patent communiqué (B2)

(11) [Japanese Patent number] Second 636954 number

(24) [Register day] Heisei 9 year (1997) April 25 day

(45) [Publication Date] Heisei 9 year (1997) August 6 day

(54) [Title of Invention] propylene oxide addition product and its production method of acetylene glycol

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C07C 43/178

41/03

// C08G 65/28 NQP

【F1】

C07C 43/178 D 7419-4H

41/03 7419-4H

C08G 65/28 NQP

【Number of Claims】2

【Number of Pages in Document】4

(21) [Application Number] Patent application Hei 2 - 188408

(22) [Application Date] Heisei 2 year (1990) July 17 day

(65) [Publication Number] Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-163038

(43) [Publication Date of Unexamined Application] Heisei 3 year (1991) July 15 day

(31) [Priority Application Number] Patent application Hei 1 - 210402

(32) [Priority Date] Flat 1 (1989) August 15 day

(33) [Priority Country] Japan (JP)

(73) &lt; Patent Right Holder &gt;

【Applicant Code】999999999

【Name】Nisshin Chemical Industry Co., Ltd.

【Address】Fukui Prefecture Takefu City Kitago 2 Chome 17-33

(72) 【発明者】

【氏名】木下 鴻二

【住所又は居所】福井県武生市北府2丁目17番33号  
日信化学工業株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】深草 和弘

【住所又は居所】福井県武生市北府2丁目17番33号  
日信化学工業株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】蒲 祐二

【住所又は居所】福井県武生市北府2丁目17番33号  
日信化学工業株式会社内

(74) 【代理人】

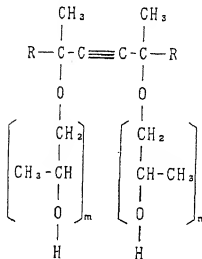
【弁護士】

【氏名又は名称】山本 亮一 (外1名)

【審査官】船岡 嘉彦

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1)：



(式中、Rは炭素数1～8のアルキル基、m+nは1～10の整数)で表わされるプロピレンオキサイド付加物。

number

(72) [Inventor]

[Name] Kinoshita Koji

[Address] The inside of Fukui Prefecture Takefu City Kitago 2  
Chome 1 7- 33 number Nisshin Chemical Industry Co., Ltd.

(72) [Inventor]

[Name] Fukakusa Kazuhiro

[Address] The inside of Fukui Prefecture Takefu City Kitago 2  
Chome 1 7- 33 number Nisshin Chemical Industry Co., Ltd.

(72) [Inventor]

[Name] Kama Yuji

[Address] The inside of Fukui Prefecture Takefu City Kitago 2  
Chome 1 7- 33 number Nisshin Chemical Industry Co., Ltd.

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name] Yamamoto Ryoichi (1 other)

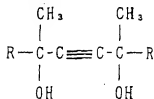
[Examiner] Funaoka Yoshihiko

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] Formula (I) :

The propylene oxide addition product which is displayed with the  
(As for in the Formula and R alkyl group of carbon number 1 to  
8, as for m+n integer of 1 to 10 0).

【請求項 2】 式 (II) :



(式中、Rは炭素数1～8のアルキル基)で表わされるアセチレングリコールとプロピレノキシドとをルイス酸及び/又はルイス酸の錯体の存在下に反応させることを特徴とする請求項1記載の式(1)で表わされるプロピレノキシド付加物の製造方法。

【発明の詳細な説明】(産業上の利用分野)

本発明は文献未載の新規なプロピレノキシド付加物に關し、詳しくは、金属への防錆油濡れ性付与剤として、また、水系ではハジキのない消泡剤、農薬の展着剤、接着剤のウェッター等として有用とされるアセチレングリコールのプロピレノキシド付加物及びその製造方法に関するものである。

(従来の技術) アセチレングリコールのエチレノキシド付加物は、アミン酸を触媒とすることで製造可能であるが、アセチレングリコールのプロピレノキシド付加反応には、この触媒系では不活性であり、他にも適切な触媒が見出されておらず、これまで2,4,7,9-テトラメチル-5-デシノ-4,7-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオール等のアセチレングリコールのプロピレノキシド付加物は知られていなかった。

すなわち、一般的に行なわれているアルコール又はグリコールに対するプロピレノキシドの付加反応は、苛性ソーダ、苛性カリの如き強塩基を触媒として100～200℃の温度で常圧又は加圧下で行われている。しかしながらアセチレングリコールはアルカリ中では不安定であって、特に強塩基性で温度100℃以上に加熱するとエチルカルビトールとケトン又はケトンとアセチレンに速やかに分解するため、この強塩基は触媒として使用することができない。低級脂肪族アミン類であればアセチレングリコールを分解させないが、これは前記のとおりエチレノキシド付加反応には有効であるもののプロピレノキシド付加反応には不活性である。また、他にも適切な触媒が見出されていなかった。

(発明が解決しようとする課題) このように、アセチレングリコールのプロピレノキシド付加物は、その製造

[Claim 2]. Formula (II) :

It is displayed with the (As for in the Formula and R alkyl group of carbon number 1 to 8), the acetylene glycol and the propylene oxide the Lewis acid and that it reacts under existing of the complex of the Lewis acid are designated as feature, the Claim 1 the production method of the propylene oxide addition product which is displayed with the Formula (1) which is stated.

[Description of the Invention] (Industrial Area of Application)

As for this invention in the novel propylene oxide addition product which has not been recorded to the reference regarding. As for details, as the rust prevention oil wettability providing agent to the metal, in addition, with the aqueous system the defoaming agent which does not have the beeding, spreading agent of pesticide. As the wetter etc of the adhesive, it is a propylene oxide addition product of the acetylene glycol which makes useful and something regarding its production method.

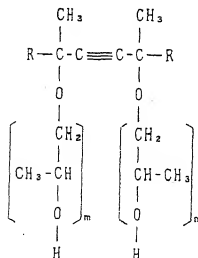
(Technical Background) The ethylene oxide addition product of the acetylene glycol is the producible by the fact that the amine acid is designated as the catalyst. With this catalyst system is the inactivity in the propylene oxide addition reaction of the acetylene glycol. The appropriate catalyst is not discovered by in addition to. The propylene oxide addition product of the acetylene glycol of the 2,4,7,9- tetramethyl -5- decyne -4,7- diol and the 3,6- di methyl- 4- octyne -3,6- diol etc was not known sofar.

The addition reaction of the propylene oxide for the alcohol or the glycol which is done generally with the temperature of the 100 to 200 °C is done under the ambient pressure or the added pressure with the strong base like the caustic soda and the caustic potash as the catalyst. But in the alkali being a unstable when it heats to the temperature 100 °C or higher with the especially strong basicity, the decomposition it does the acetylene glycol, rapidly in the ethynyl carbitol and the ketone or the ketone and the acetylene. Because of that, as for this strong base it cannot use as the catalyst. If it is a lower fatty amines, the acetylene glycol the decomposition is not done, but this aforementioned sort is the inactivity in the propylene oxide addition reaction of those which are effective to the ethylene oxide addition reaction. In addition, the appropriate additional catalyst was not discovered.

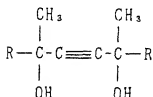
(Problems That Invention Seeks to Solve) This way, as for the propylene oxide addition product of the acetylene glycol, the

方法したがって付加物自体が知られていないので、本発明はこの製造方法ならびに付加物を提供するためになされたものである。

(課題を解決するための手段) 本発明は前記の課題を解決したものであり、その第1番目の発明は、式(1)：



(式中、Rは炭素数1～8のアルキル基、 $m+n$ は1～100の整数)で表わされるプロピレンオキサイド付加物を要旨とするものであり、第2番目の発明は、前記式(1)で表わされるプロピレンオキサイド付加物を製造する方法の発明であって、式(11)：



(式中、Rは炭素数1～8のアルキル基)で表わされるアセチレングリコールとプロピレンオキサイドとをルイス酸及びルイス酸の錯体の存在下に反応することとを特徴とするものである。

すなわち、本発明者らは前記式(11)で表わされるアセチレングリコールにプロピレンオキサイドを付加させるべく鋭意研究の結果、ルイス酸及び又はルイス酸の錯体を触媒として用いば、意外にも低温で容易に反応して高収率で新規なプロピレンオキサイド付加物が得られることを見出し、本発明に至ったのである。

production method therefore because the addition product itself is not known, as for this invention it is something which can be done for this production method and in order to offer the addition product.

(The means in order to solve the problem.) This invention to be something which solves the aforementioned problem, as for the invention of the first, the Formula (1) :

(As for in the Formula and R alkyl group of carbon number 1 to 8, as for  $m+n$  integer of 1 to 100), So it is something which designates the propylene oxide addition product which is displayed as the gist. As for the invention of the second, being a invention of the method which produces the propylene oxide addition product which is displayed with the aforementioned Formula (1), the Formula (11) :

(As for in the Formula and R alkyl group of carbon number 1 to 8) The acetylene glycol and the propylene oxide which are displayed with the, it is something which designates the Lewis acid and that it reacts under existing of the complex of the Lewis acid as feature.

As for main inventors of the namely, in order to add the propylene oxide to the acetylene glycol which is displayed with the aforementioned Formula (11) as the result of the diligent research. If it uses the complex of the Lewis acid and the Lewis acid as the catalyst even unexpectedly, reacting easily with the low temperature, you discovered the fact that you can obtain the novel propylene oxide addition product with the high yield, reached to this invention.

次に本発明を詳細に説明する。

本発明の製造方法はルイス酸及び/又はルイス酸の錯体を触媒として用いることを特徴とするが、このルイス酸あるいはルイス酸の錯体には、例えば、 $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $BF_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $SnBr_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $BeCl_2$ ,  $GdCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $BBr_3$ ,  $BBr_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $TiBr_4$ ,  $ZrCl_4$ , アルキルアルミニウムジクロライドなどのルイス酸、 $BF_3$ とアルコール、フェノール、エーテルとの錯体、 $AlCl_3$ と芳香族炭化水素及びハロゲン化水素との3元錯体などのルイス酸の錯体が挙げられる。これらの触媒の中では、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル  $[BF_3O(C_2H_5)_2]$ ,  $AlCl_3$ ,  $ZnCl_2$ が好ましいものである。

前記触媒の使用量は前記式 (II) で表わされるアセチレングリコール100重量部に対し0.1～5.0重量部でよい。

原料としての前記式 (II) で表わされるアセチレングリコールには、米国のAir Products & Chemicals Incorporated社で製造され日信化学工業(株)より商品名サーフィンールで市販されている各種のものをを用いることができる。

付加反応は、前記の触媒と式 (II) で表わされるアセチレングリコールとを反応容路に仕込み、ここへプロピレンオキシドをガス状で吸込んで行なえばよい。反応温度は40～100℃とすればよいが、この反応は40～70℃低温でも容易に進行して高収率で付加物を与える。

反応終了後、触媒を中和する。

なお、前記の方法でプロピレンオキシドを平均3.5モル以上、望ましくは5モル以上付加されたアセチレングリコールは化学的に安定になるため、この付加物にさらにプロピレンオキシドを付加する場合は強塩基触媒を使用する公知の方法で製造することも可能になる。

本発明のプロピレンオキシド付加物は油性の濡れ性付着剤として、また、水系でのハジキの出ない消泡剤として有効であるが、この特性を考慮した場合、前記式 (I) 中の  $m+n$  の値が1～100、望ましくは1～30の範囲にあるのがよい。 $m+n$  の値が100を超えると界面活性的性質が失われるようになり実用的でなくなる。(実施例)

次に本発明を実施例により詳細に説明する。なお、例中

This invention is explained next in detail.

The production method of this invention designates that it uses the complex of the Lewis acid and the Lewis acid as the catalyst as feature. The Lewis acid, for example, you can list  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $BF_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $SnBr_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $BeCl_2$ ,  $GdCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $BBr_3$ ,  $BBr_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $TiBr_4$ ,  $ZrCl_4$ , alkyl aluminum dichloride or the like, the complex of the  $BF_3$  and the alcohol, the phenol and the ether, to this Lewis acid or the complex of the Lewis acid of the  $AlCl_3$  and the complex of the Lewis acid of the original complex or the like of the aromatic hydrocarbon and the hydrogen halide. In these catalyst, the boron trifluoride diethyl ether  $[BF_3O(C_2H_5)_2]$ , it is something where the  $AlCl_3$  and the  $ZnCl_2$  are desirable.

The amount used of the aforementioned catalyst may be the 0.1 to 5.0 parts by weight vis-a-vis the acetylene glycol 10.0 parts by weight which is displayed with the aforementioned Formula (II).

In the acetylene glycol which is displayed with the aforementioned Formula (II) as the raw material, it is produced at the Air Products & Chemicals Incorporated of the United States and it is possible from the Nisshin Chemical industry Ltd. to use various ones which are marketed with the tradename Surfinol.

As for the addition reaction, the aforementioned catalyst and the acetylene glycol which is displayed with the Formula (II) in the reactor the addition. To there sucking the propylene oxide with the gaseous, it does, the reaction temperature the 40 to 100 °C it should have made, but, this reaction advancing easily even with the 40 to 70 °C low temperature, gives the addition product with the high yield.

After the reaction termination, the catalyst is neutralized.

Furthermore, with the aforementioned method the propylene oxide the even 3.5 mole or more, the acetylene glycol which the 5 mole or more is added desirably because it becomes the chemically stable, when furthermore the propylene oxide is added to this addition product, producing with the known method which uses the strong base catalyst becomes possible.

As for the propylene oxide addition product of this invention as the wettability providing agent of the oiliness, in addition, it is effective as the defoaming agent where the beading with the aqueous system does not come out. When, this characteristic is considered, value of the  $m+n$  in the aforementioned Formula (I) the 1 to 10.0, to the range of the 1 to 30 being desirably is good. When value of the  $m+n$  exceeds the 10.0, it reaches the point where the interfacially active property is lost and it becomes not to be practical. (Working Example)

Next this invention is explained in detail with the Working

の部はすべて重量部を表す。また、新規物質の確認は無水フタル酸ピリジン法による2級のヒドロキシル基の測定ならびに元素分析によって行ない、得られたプロピレンオキサイド付加物の試験を下記の方法により行なった。消泡力: SBRラテックス(塩化生成(株)製、固形分51.5%)あるいはアクリルエマルジョン(日信化学工業(株)製、固形分60%)に対し得られたプロピレンオキサイド付加物0.1重量%を添加し、これを水により1対1重量比で希釈したものを試料とした。前記試料20gを100mlのメスシリンダーに秤かに入れ、その上部をフィルムで覆った後、2秒間隔で10回振盪する。その後及び1分間放置後の泡の高さを容積で測定した。ハジキ性: 前記SBRラテックスあるいはアクリルエマルジョンに対し得られたプロピレンオキサイド付加物を0.1重量%を添加したものを、アルミ箔上にアプリケーターで塗布し常温乾燥後(塗布厚さ20 $\mu$ m)、目視でハジキ性を判定した。実施例1、比較例1、2 [2.4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールのプロピレンオキサイド平均3.5モル付加物]

攪拌機を付したステンレス製オートクレーブ中に2.4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール(日信化学工業(株)商品、サーフィノール104)を294部入れ、触媒としてBF<sub>3</sub>O (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>を2.2部加え、オートクレーブ内の空気を窒素で置換した後、温度を60~70°Cに保持しながらプロピレンオキサイド264部を圧力1.0~1.5kg/cm<sup>2</sup>にて2時間を要して吹き込み、その後生成物を苛性ソーダで中和し、水層を分離することによって精製して、2.4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールのプロピレンオキサイド付加物555部を得た。(収率99.5%)

得られたプロピレンオキサイド付加物の2級ヒドロキシル基の測定結果(ヒドロキシル値)と元素分析の結果は第1表に示したとおりであり、これにより所期の化合物(前記m+nが平均3.5)であることを確認した。

さらに、このプロピレンオキサイド付加物の消泡力、ハジキ性について試験をした結果は第1表のとおりであった。

なお、比較のために実施例1で原料に用いたのと同じアセチレングリコールにエチレンオキサイドを平均3.5モル付加したもの(日信化学工業(株)商品、サーフィノール440)についても消泡力、ハジキ性について試験を行ない、結果を第1表に併記した(比較例1)。

Example. Furthermore, the section in example displays the parts by weight entirely. In addition, as for verification of the novel substance, with the measurement and the elemental analysis of the hydroxyl group of the secondary due to the anhydrous phthalic acid pyridine method the action. The test of the propylene oxide addition product which is obtained was done with the below-mentioned method. The propylene oxide addition product 0.1 weight % which can the defoaming strength SBR latex (Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make and solid component 51.5 %) or vis-a-vis the acrylic emulsion (Nissin Chemical industry Ltd. make and solid component 60 %) is added. Those which dilute this with the 1-to-1 weight ratio with the water were designated as the sample. The aforementioned sample 20g is inserted in the graduated cylinder of the 100 ml gently, the upper part is done after being overturned with the film, the 2 second every other with 10 time shaking. The height of the bubble immediately after that and after 1 minute leaving was measured with the volume. The propylene oxide addition product which you can obtain vis-a-vis the beading property: aforementioned SBR latex or the acrylic emulsion those which add the 0.1 weight %, on the aluminum foil the coating are done with the applicator. After the ambient temperature drying (coating thickness 20 $\mu$ m), the beading was decided with visual inspection. Working Example 1, Comparative Example 1 and 2 [propylene oxide even 3.5 mole addition product of 2,4,7,9-tetramethyl-5-decylene-4,7-diol]

The stirrer in the stainless steel autoclave which attaches, the 2,4,7,9-tetramethyl-5-decylene-4,7-diol (Nissin Chemical industry Ltd. product and Surfinoil 104) the 294 part inserting. As the catalyst, the BF<sub>3</sub>O (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> the 2.2 part adding. After substituting the air inside the autoclave with the nitrogen, while keeping the temperature in the 60 to 70 °C, the propylene oxide 264 part requiring the 2 hours with the pressure 1.0 to 1.5 kg/cm<sup>2</sup>, the injection. After that, the product is neutralized with the caustic soda. Refining by separating the water layer, you obtained the propylene oxide addition product 555 part of the 2,4,7,9-tetramethyl-5-decylene-4,7-diol. (yield 99.5 %)

You verified that the measurement result of the secondary hydroxyl group of the propylene oxide addition product which is obtained (hydroxyl number) with the result of the elemental analysis is, as shown in the Table 1, is the anticipated compound (Aforementioned m+n even 3.5) because of this.

Furthermore, the result which does the test the defoaming strength of this propylene oxide addition product, concerning the beading property was sort of the Table 1.

Furthermore, that for comparing it used for the raw material with the Working Example 1, in the same acetylene glycol, concerning the thing (Nissin Chemical industry Ltd. product and Surfinoil 440) which the ethylene oxide the even 3.5 mole is added the test was done concerning the defoaming strength and the beading property, the result description is shown in the

また、これらのアセチレングリコールのアルキレンオキサイド付加物を含まないSBRラテックスあるいはアクリルエマルジョンについても、消泡力、ハジキ性について試験を行ない、結果を第1表に記した(比較例2)。この場合には、アルミ箔上の周辺部分は濡れずにハジキが有り、塗面にはクレーターが多くみられた。実施例2 [2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのプロピレンオキサイド平均5.0モル付加物]

実施例1において、触媒量を2.7部、プロピレンオキサイドの量を377部とした他は、全く同様にして2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのプロピレンオキサイド付加物664部を得た。(収率99.0%)

得られたプロピレンオキサイド付加物を実施例1と同様に分析したところ、その結果は第1表に示したとおりであり、これにより所期の化合物(前記 $m+n$ が平均5.0)であることを確認した。実施例3 [2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのプロピレンオキサイド平均30.0モル付加物]

実施例1で用いたのと同じオートクレーブ中へ、実施例2で得られたプロピレンオキサイド5.0モル付加物224部を入れ、触媒としてソジウムメタレートパウダー(川研ファインケミカル(株)製)を7.7部加えオートクレーブ内の空気を窒素で置換した後、温度を120~130°Cに保持しながらプロピレンオキサイド628部を圧力2.0~2.5 kg/cm<sup>2</sup>にて3時間を要して吹き込み、その後生成物を塩酸で中和し、水層を分離することによって精製して、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのプロピレンオキサイド付加物851部を得た。(収率99.0%)

得られたプロピレンオキサイド付加物を実施例1と同様に分析したところ、その結果は第1表に示したとおりであり、これにより所期の化合物(前記 $m+n$ が平均30.0)であることを確認した。実施例4 3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオールのプロピレンオキサイド平均3.5モル付加物]

実施例1で用いたのと同じオートクレーブ中に3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール(日信化学工業(株)商品、サーフィノール82)を290部入れ、触媒としてBF<sub>3</sub>O (O<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>を2.5部加え、オートクレーブ内の空気を窒素で置換した後、温度を60~70°Cに保持しながらプロピレンオキサイド345部を圧力1.0~1.5 kg/cm<sup>2</sup>にて2時間を要して吹き込み、その後生成物を苛性ソーダで中和し、水層を分離することによって精製して、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオールのプロピレンオキサイド付加物831部を得た。

Table 1, (Comparative Example 1).

In addition, concerning the SBR latex or the acrylic emulsion which does not include the alkylene oxide addition product of these acetylene glycol. The test was done concerning the defoaming strength and the beading property, the result was inscribed to the Table 1, (Comparative Example 2). In this case, as for the peripheral area on the aluminum foil without getting wet, there was a beading, could see the crater mainly in the paint surface. Working Example 2 [ propylene oxide even 5.0 mole addition product of 2,4,7,9- tetramethyl -5- decyne -4,7- diol ]

In the Working Example 1, the catalyst amount besides the quantity of the 2.7 part and the propylene oxide is designated as the 377 part, the propylene oxide addition product 664 part of the 2,4,7,9- tetramethyl -5- crepe -4,7- diol was completely similarly obtained. ( yield 99.0 % )

The propylene oxide addition product which is obtained, when you analyzed in the same way as the Working Example 1. The result is as shown in the Table 1. Because of this you verified that it is a anticipated compound (Aforementioned  $m+n$  even 5.0). Working Example 3 [ propylene oxide even 30.0 mole addition product of 2,4,7,9- tetramethyl -5- crepe -4,7- diol ]

That it used with the Working Example 1, to in the same autoclave, the propylene oxide 5.0 mole addition product 224 part which is obtained with the Working Example 2 inserting. As the catalyst the sodium methylate powder ( Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. make) the 7.7 part adding. The air inside the autoclave was substituted with the nitrogen. After that, while keeping the temperature in the 120 to 130 °C, the propylene oxide 628 part requiring the 3 hours with the pressure 2.0 to 2.5 kg/cm<sup>2</sup>, the injection. After that the product is neutralized with the hydrochloric acid. Refining by separating the water layer. The propylene oxide addition product 851 part of the 2,4,7,9- tetramethyl -5- crepe -4,7- diol was obtained. ( yield 99.0 % )

The propylene oxide addition product which is obtained, when you analyzed in the same way as the Working Example 1. The result is as shown in the Table 1. Because of this you verified that it is a anticipated compound (Aforementioned  $m+n$  even 30.0). propylene oxide even 3.5 mole addition product of Working Example 4-3,6-di methyl- 4- octyne -3,6- diol ]

That it used with the Working Example 1, in the same autoclave the 3,6-di methyl- 4- octyne -3,6- diol ( Nishin Chemical industry Ltd. product and Surfinoil 82) the 290 part inserting. As the catalyst the BF<sub>3</sub>O (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> the 2.5 part adding. The air inside the autoclave was substituted with the nitrogen. After that, while keeping the temperature in the 60 to 70 °C, the propylene oxide 345 part requiring the 2 hours with the pressure 1.0 to 1.5 kg/cm<sup>2</sup>, the injection. After that the product is neutralized with the caustic soda. Refining by

3.6-ジオールのプロピレンオキシド付加物631を得た。  
(収率99.4%)

得られたプロピレンオキシド付加物を実施例1と同様に分析したところ、その結果は第1表に示したとおりであり、これにより所期の化合物(前記 $m+n$ が平均3.5)であることを確認した。

product is neutralized with the caustic soda. Refining by separating the water layer. The propylene oxide addition product 631 of the 3,6-di methyl- 4- octyne -3,6 -diol was obtained. (yield 99.4 %)

The propylene oxide addition product which is obtained, when you analyzed in the same way as the Working Example 1, the result is as shown in the Table 1. Because of this you verified that it is a anticipated compound (Aforementioned  $m+n$  even 3.5).

第 1 表

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	実施例 2	実施例 3	実施例 4
プロピレンオキシド平均付加モル数	3.5	—	—	5.0	30.0	3.5
エチレンオキシド平均付加モル数	—	3.5	—	—	—	—
ヒドロキシ価 実測値	240.5	—	—	206.4	58.3	273.6
理論値	261.4	—	—	217.3	57.1	300.6
元素分析 (%)						
炭素 実測値	68.4	—	—	67.1	63.4	65.8
理論値	68.5	—	—	67.2	63.4	65.9
水素 実測値	11.0	—	—	10.9	10.3	10.5
理論値	11.0	—	—	10.9	10.3	10.5
消泡力						
SBRラテックス						
振盪前 ml	20	20	20	—	—	—
振盪直後 ml	32	50	52	—	—	—
1分後 ml	27	48	50	—	—	—
アクリルエマルジョン						
振盪前 ml	20	20	20	—	—	—
振盪直後 ml	32	40	45	—	—	—
1分後 ml	32	40	43	—	—	—
ハジキ性						
SBRラテックス	無	無	有	—	—	—
アクリルエマルジョン	無	無	有	—	—	—

(発明の効果)

本発明は文献未載の新規なアセチレングリコールのプロピレンオキシド付加物ならびにその製造方法を提供するものである。

本発明の方法によって、前記の付加物が初めて製造できるようにしたほか、この方法ではプロピレンオキシドの付加反応が低温で容易に進行し高収率である。

本発明のプロピレンオキシド付加物はエチレンオキサ

(effect of invention)

This invention is the propylene oxide addition product of the novel acetylene glycol which has not been recorded to the reference and something which offers the production method.

With the method of this invention, besides it reaches the point where it can produce the aforementioned addition product for the first time, with this method the addition reaction of the propylene oxide being the low temperature, it advances easily and it is a high yield.

As for the propylene oxide addition product of this invention,



イド付加物に比べて相対的にHLBが下がり、また、三重結合の近距離に左右対称の位置にプロピレンオキサイド付加体の-OH基又は元のグリコールの-OH基が存在することにより油性の濡れ性付与剤として極めて有効である。

さらに、水系での添加物として、側鎖のメチル基が増えたことにより消泡能力が向上し、ハジキの出ない消泡剤としても有効である。

relative in comparison with the ethylene oxide addition product the HLB going down. In addition, in the close distance of the triple bond, quite it is effective due to the fact that the -OH group of the propylene oxide addition compound, or the -OH group of the original glycol exists in position of the left and right symmetry, as the wettability providing agent of the oiliness.

Furthermore, with the aqueous system the defoaming capacity improves due to the fact that the methyl group of the side chain increased as the additive, it is effective as the defoaming agent where the beading does not come out.